

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120903

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

// A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

J

7/06

7/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-270792

(22) 出願日

平成8年(1996)10月14日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 桑田 敏

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(72) 発明者 中里 森三

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 皮革、合成ゴム、天然ゴム、繊維製品、頭髮、皮膚などに塗布して、それらに表面平滑性に優れたコーティング皮膜を形成することにより、それらの平滑

性、柔軟性、極通り性、耐摩耗性などを向上させるシリコン組成物。

【解決手段】 下記(A)、(B)を主成分とするシリコン組成物。

(A) 一般式 $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$ で表わされる25℃における粘度が10～2,000万cPであるポリオルガノシロキサン 100重量部

(R¹は炭素原子数1～20の1価の有機基、 $1.95 < a < 2.20$)

(B) シリコンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆した複合シリコン粉体 0.1～100重量部

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)を主成分とするシリ

(A) 一般式 $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ で表わされる25℃における粘度が10～2,000万cPで

あるポリオルガノシロキサン

100重量部

(R¹は炭素原子数1～20の1価の有機基、1.95<a<2.20)

(B) シリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆

した複合シリコーン粉体

0.1～100重量部

【請求項2】 複合シリコーン粉体が、平均粒径 0.1～100μmのシリコーンゴム球状微粒子 100重量部にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂1～500重量部を被覆したものである請求項1記載のシリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は皮革、合成ゴム、天然ゴム、繊維製品、頭髮、皮膚などに塗布してそれらの表面平滑性、柔軟性、櫛通り性、耐摩耗性などを向上させるシリコーン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】幅広い粘度範囲のポリオルガノシロキサンを天然皮革、合成皮革、繊維織物、紡績糸などに塗布し、それらの表面平滑性を向上させたり、合成ゴム、天然ゴムに塗布し耐摩耗性を向上させることが従来から広く行なわれている。さらに近年においては頭髮用、皮膚用化粧品に上記ポリオルガノシロキサンを添加、配合して、頭髮の櫛通り性を向上させたり、皮膚表面の滑らか感を向上させることが活発に行なわれている。(特開昭61-210022号、特開昭63-130512号、特開平2-247113号、特開平4-36226号、特開平4-224309号、特開平4-327520号、特開平4-364113号、特開平5-13994号、特開平5-39212号、特開平5-163122号、特公平4-2566号、特公平4-2567号、特公平4-38723号各公報参照)。しかし、これらの方法によっても前記各種基材や頭髮、皮膚など

(A) 一般式 $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ で表わされる25℃における粘度が10～2,000万cPで

あるポリオルガノシロキサン

100重量部

(R¹は炭素原子数1～20の1価有機基、1.95<a<2.20)

(B) シリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆

した複合シリコーン粉体

0.1～100重量部

また上記の組成物において複合シリコーン粉体が、平均粒径 0.1～100μmのシリコーンゴム球状微粒子 100重量部にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂1～500重量部を被覆したものが特に有効である。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における(A)成分のポリオルガノシロキサンは、液状または軟ゴム状の外観を有するものであるが、R¹はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基などから選択される一種または二種以上

コーン組成物。

の表面平滑性を十分に満足いくほどに向上させることが出来ず一層の改良が求められていた。また化粧料へのシリコーン粉体の応用例としてはシリコーンゴム粉体の応用(特公平4-17162号、特公平4-66446号各公報)、ポリメチルシルセスキオキサン粉体の応用(特開昭63-297313号公報)に関するものが報告されているが、これらの従来のシリコーン粉体の添加配合によっても十分な効果は得られなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリオルガノシロキサンに、分散性の優れた複合シリコーン粉体を添加分散させることにより、前記各種対象に、従来からの課題であった表面平滑性に優れたコーティング皮膜を形成することが可能なシリコーン組成物を提供するものである。本発明のシリコーン組成物からなるコーティング皮膜が優れた表面平滑性を示す理由は明確ではないが、複合シリコーン粉体がポリオルガノシロキサン中で良好な分散性を示すこと、および分散されたこの複合シリコーン粉体が安定したモルフォロジー(morphology)効果を示すためと推測される。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のシリコーン組成物は、下記(A)、(B)を主成分とするシリコーン組成物である。

の、炭素原子数1～20の一価の有機基、あるいはこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子で置換した一価有機基が挙げられる。これらの基の90モル%以上がメチル基であることが好ましい。

【0006】本発明における(A)の粘度は25℃において10cP未満であると十分な表面平滑性が得られないし、2,000万cPを超えると(B)の複合シリコーン粉体を分散させることが困難となるから10～2,000万cPであることが必要であり、好ましくは100～1,000万cPであり、さらに好ましくは1,000～100万cPである。

【0007】本発明における(B)の複合シリコーン粉体はシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂を被覆したものである。本発明の目的を

達成するためには、(B)におけるシリコーンゴム球状微粒子の平均粒径は0.1~100 μ mであることが好ましく、特に1~30 μ mであることが好ましい。このシリコーンゴム球状微粒子は平均粒径が0.1 μ m未満では表面平滑性に乏しいものとなるし、100 μ mを超えると、ざらつき感が大きくなり感触の悪いものとなるためである。また、このシリコーンゴム球状微粒子100重量部にに対しポリオルガノシルセスキオキサン樹脂1~500重量部を被覆することが好ましく、特に5~100重量部を被覆することが好ましい。ここでポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が1重量部未満では得られる粉体の凝集性が高いため、(A)成分への分散性に乏しいものとなるし、500重量部を超えると得られるシリコーン組成物の塗布皮膜が表面平滑性に乏しいものとなる。本発明における複合シリコーン粉体の製法は、例えば特開平7-196815号公報に示した方法に従えば良く、シリコーンゴム球状粒子の水分散液をアルカリ性に保持しオルガノトリアルコキシシランを加水分解縮合させることでシリコーンゴム球状微粒子の表面にポリオルガノシルセスキオキサンを被覆することができる。

【0008】本発明におけるシリコーンゴム球状微粒子は分子構造式中に一般式 $-(R^2_2SiO)_b-$ で示される線状ポリオルガノシロキサンブロックを有する球状硬化物である。ここで R^2 はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基；フェニル、トリルなどのアリール基などから選択される一種または二種以上の炭素原子数1~20から成る一価の有機基あるいはこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子で置換された一価有機基などから選択されるが、その90モル%以上がメチル基であることが好ましい。またbは5未満では表面平滑性に乏しいものとなるし、5,000を超えるものは製造が困難であるため、bは5~5,000、好ましくは10~1,000である。

【0009】本発明に用いられる複合シリコーン粉体は、このシリコーンゴム球状微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が被覆されたものであるが、このポリオルガノシルセスキオキサンは、一般式 $R^3SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位を構成単位とする固形の樹脂重合物である。ここで R^3 はメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどのシクロアルキル基；フェニル、トリルなどのアリール基などから選択される一種または二種以上の炭素原子数1~20からなる一価の有機基あるいはこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部がハロゲン原子で置換された一価有機基から選択される

が、その90モル%以上がメチル基であることが好ましい。

【0010】本発明における(A)と(B)の配合量については、(A)成分100重量部に対して(B)成分が0.1重量部未満であると十分な表面平滑性が得られないし、100重量部を超えると組成物の粘度が高くなりすぎて、取り扱いが困難となるため0.1~100重量部が必要であり、好ましくは1~10重量部である。この(A)、(B)を混合する方法は一般的な鉛翼、プロペラ翼、平板翼等を備えた攪拌機あるいは高粘度物の混合に適したウルトラミキサー、プラネタリーミキサー、コンビミキサーなどを使用することができる。

【0011】(A)、(B)の混合の際、溶剤を使用することも可能である。たとえば、環状ジメチルポリシロキサン、鎖状ジメチルポリシロキサンの沸点が760mmHgにおいて250℃以下のもの、あるいは石油エーテル、リグロイン、軽油などの石油の軽留分あるいはn-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、軽質流動イソパラフィン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。

【0012】また、本発明のシリコーン組成物を乳化剤を用いて水性乳濁液として使用することも可能である。この乳化剤としては特に制限はないが、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート等のノニオン性乳化剤、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等のアニオン性乳化剤、第4級アンモニウム塩、アルキルアミン塩等のカチオン性乳化剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性乳化剤から選択すれば良い。

【0013】また、この乳化はホモミキサー、高圧ホモジナイザー、ウルトラミキサー、プラネタリーミキサー、コンビミキサー、アジホモミキサーなどの公知の乳化機を用いて行なうことができる。

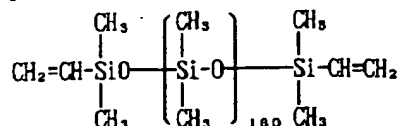
【0014】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を説明する。ここで部は重量部を示し、粘度は25℃における測定値を示す。

【0015】(製造例1)(化1)で示される粘度が600cStのポリオルガノシロキサン500gと(化2)で示される粘度が300cStのポリオルガノシロキサン20gを、容量1リットルのガラスビーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで攪拌混合したのち、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(付加モル数9)5g、水150gを加えて6,000rpmで攪拌を継続したところ、転相が起り増粘が認められたが、さらにそのまま2,000rpmで攪拌を行いながら、水325gを加えたところO/W型エマルジョンが得られた。

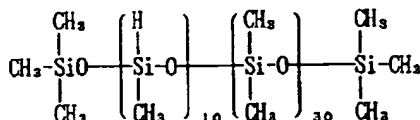
【0016】

【化1】



【0017】

【化2】



【0018】次いで、このエマルジョンを錨型攪拌翼の付いたガラスフラスコに移し、室温下で攪拌しながら塩化白金酸の2-エチルヘキサノール溶液（白金含有量2.0重量%）0.03gとポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（付加モル数9）1gの混合物を添加し、12時間反応を行ったところ、シリコン球状微粒子の水分散液が得られたが（以下分散液1とする）、この分散液1中の粒子の平均粒径をコールターカウンター（コールターエレクトロニクス社製）を用いて測定したところ3 μm であった。3リットルのガラスフラスコに水2,290g、上記で得られた分散液1を580g、およびアンモニア水（濃度28重量%）60gを仕込み、水温を10℃として、翼回転数200rpmの条件で錨型攪拌翼により攪拌した。このときの液のpHは11.2であったが、この液にメチルトリメトキシシラン 65gを20分かけて滴下し、この間液温を5～15℃に保ち、さらに4時間攪拌を行ったのち、55～60℃まで加熱し、引き続き1時間攪拌を行い、得られた液を加圧ろ過器を用いて水分含有率約30重量%のケーキ状物とした。

【0019】ついで、このケーキ状物を熱風循環乾燥機中で105℃の温度で乾燥し、乾燥物をジェットミルで粉碎した。得られた複合シリコン粉体を光学顕微鏡で観察したところ、球状であることが確認されたが、この複合シリコン粉体0.1gにポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（E付加モル数10）0.3gを加え混合し、更に水20gを加え、複合シリコン粉体の水分散液とし、その平均粒径をコールターカウンターを用いて測定したところ3 μm であった。この複合シリコン粉体

は重量分析により、シリコンゴム球状微粒子100重量部に対してポリオルガノシルセスキオキサン樹脂が10重量部被覆されたものであることがわかった（以下複合シリコン粉体1とする）。

【0020】（製造例2）製造例1において、O/W型エマルジョン調製時に使用したポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（付加モル数9）5gを1gとした以外は全て製造例1と同様にしてシリコンゴム球状微粒子の水分散液（以下分散液2とする）を得たが、この分散液2中の粒子の平均粒径をコールターカウンターを用いて測定したところ15 μm であった。また、この複合シリコン粉体は重量分析により、シリコンゴム球状微粒子100重量部がポリオルガノシルセスキオキサン樹脂10重量部で被覆されたものであることがわかった（以下複合シリコン粉体2とする）。

【0021】（実施例1～7及び比較例1～3）表1に示した配合組成で、（A）、（B）を均一に混合し、得られたシリコン組成物をオクタメチルシクロテトラシロキサン中に5%混合分散させ供試液とした。この供試液に羊なめし皮（30mm×150mm×1mm厚）を5分間浸漬し、引き上げた後、室温で20時間乾燥し、さらに105℃に調節した熱風循環恒温槽内で3時間加熱乾燥した後、これと無処理の羊なめし皮との間の動摩擦係数をオートグラフ（島津製作所製）により測定し（荷重200g、引張り速度300mm/min）（図1参照）、これらの測定結果を表1に示した。

【0022】（実施例8～12及び比較例4～6）表2に示した配合組成で、（A）、（B）を均一に混合し、得られたシリコン組成物1,200gを、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（E付加モル数9）120g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（E付加モル数3）の25%水溶液4gおよび精製水120gを5リットルのブラネタリーミキサー（井上製作所製）に投入し、室温下30分間攪拌して、転相乳化を確認した後、精製水540gを添加し、室温下1時間攪拌し白色乳濁エマルジョンを得た。得られたエマルジョンの8%水溶液を供試液とし（実施例1～7）と同様の方法で羊なめし皮に表面処理して、これと無処理の羊なめし皮との間の動摩擦係数を測定し、これらの測定結果を表2に示した。

【0023】

【表1】

項 目		実 施 例							比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
A	重	ジメチルシリコーンオイル (1,000cP)	100	—	—	—	—	—	—	—	—
		ジメチルシリコーンオイル (10,000cP)	—	100	100	100	—	—	100	100	100
		ジメチルシリコーンオイル (100,000cP)	—	—	—	—	100	—	—	—	—
		ジメチルシリコーンオイル (1,000,000cP)	—	—	—	—	—	100	—	—	—
	量	ジメチルシリコーン 混合物 1 ⁽¹⁾	—	—	—	—	—	100	—	—	—
B	部	複合シリコーン粉体 1	3	1	3	5	—	—	—	—	0.05
		複合シリコーン粉体 2	—	—	—	—	1	1	3	—	—
		球状ポリメチルシロキサン樹脂粉体 ⁽²⁾ (平均粒径: 2.0 μ m)	—	—	—	—	—	—	3	—	—
		シリコーンゴム球状微粒子粉体 ⁽³⁾ (平均粒径: 3.5 μ m)	—	—	—	—	—	—	—	3	—
	動 摩 擦 係 数		0.28	0.29	0.26	0.25	0.27	0.29	0.28	0.45	0.43

(1) ジメチルポリシロキサン(500万cP)/ジメチルポリシロキサン(200cP) = 50/50 (重量比)の混合物 (粘度: 35万cP)

(2) 商品名・DMPS90 [信越化学工業 (株) 製]

(3) 商品名・DMPS94 [信越化学工業 (株) 製]

【0024】

【表2】

項 目		実 施 例					比 較 例		
		8	9	10	11	12	4	5	6
A	重	ジメチルシリコーンオイル (1,000cP)	100	—	—	—	—	—	—
		ジメチルシリコーンオイル (10,000cP)	—	100	—	—	100	100	100
		ジメチルシリコーンオイル (100,000cP)	—	—	100	—	—	—	—
		ジメチルシリコーンオイル (1,000,000cP)	—	—	—	100	—	—	—
	量	ジメチルシリコーン 混合物 1 ⁽¹⁾	—	—	—	—	100	—	—
B	部	複合シリコーン粉体 1	3	3	—	—	—	—	0.05
		複合シリコーン粉体 2	—	—	1	1	3	—	—
		球状ポリメチルシロキサン樹脂粉体 ⁽²⁾ (平均粒径: 2.0 μ m)	—	—	—	—	—	3	—
		シリコーンゴム球状微粒子粉体 ⁽³⁾ (平均粒径: 3.5 μ m)	—	—	—	—	—	—	3
	動 摩 擦 係 数		0.32	0.34	0.35	0.34	0.31	0.45	0.47

【0025】

【発明の効果】本発明のシリコーン組成物は皮革、合成ゴム、天然ゴム、繊維製品、頭髮、皮膚などに塗布し、それらに表面平滑性に優れたコーティング皮膜を形成することにより、それらの平滑性、柔軟性、櫛通り性、耐摩耗性などを向上させる。

【図面の簡単な説明】

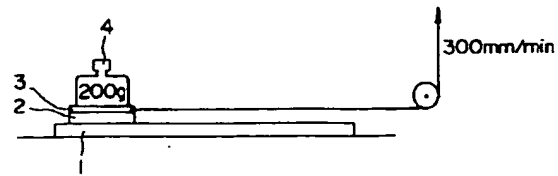
【図1】本発明の実施例におけるシリコーン組成物処理

済羊糞し皮と無処理羊糞し皮の間の動摩擦係数の測定法を示す略図。

【符号の説明】

1. シリコーン組成物処理済の羊糞し皮、
2. 無処理の羊糞し皮、
3. アルミ板
4. 200gの荷重。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 井口 良範
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内